

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/059051 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 183/10, 5/16 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018922
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 17 日 (17.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-421828
2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷 好浩 (TANI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 元山 賢一 (MOTOYAMA, Kenichi) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING FILM HAVING LOW REFRACTIVE INDEX AND LARGE WATER CONTACT ANGLE

(54) 発明の名称: 低屈折率及び大きい水接触角を有する被膜

(57) Abstract: Disclosed is a method for forming a modified coating film on a base. Specifically disclosed is a coating film which is formed on the surface of a base in an appressed manner and has a refractive index of 1.28-1.38 and a water contact angle of 90-115 degrees. The coating film having a refractive index of 1.28-1.38 and a water contact angle of 90-115 degrees is formed as follows: a solution of a polysiloxane is formed by heating a reaction mixture at 50-180°C without the presence of water which reaction mixture contains a silicon compound (A) expressed as $\text{Si}(\text{OR})_4$, a silicon compound (B) expressed as $(\text{R}^1\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}^1)_3$, an alcohol (C) expressed as $\text{R}^2\text{CH}_2\text{OH}$ and an oxalic acid (D) at a specific ratio; then a coating liquid containing the solution is applied to the surface of a base; and the coating film is heat cured at 80-450°C so that it is closely adhered to the base surface. Also disclosed are a method for forming such a coating film and a method for producing such a coating liquid.

(57) 要約: 基材上に改良された被膜を形成させる方法を提供しようとするものであり、特に、基材上に、1.28～1.38の屈折率と90～115度の水接触角を示し、かつ当該基材の表面に密着して形成された被膜を提供する。 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で示される珪素化合物(A)と、 $(\text{R}^1\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ で示される珪素化合物(B)と、 $\text{R}^2\text{CH}_2\text{OH}$ で示されるアルコール(C)と、稀酸(D)とを特定比率に含有する反応混合物を水の不存在下に50～180°Cで加熱することにより、ポリシロキサンを生成させ、当該溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、その塗膜を80～450°Cで熱硬化させることにより当該基材表面に密着して形成され、1.28～1.38の屈折率と90～115度の水接触角を示す被膜、その被膜の形成方法及びその塗布液の製造方法。

WO 2005/059051 A1

明 細 書

低屈折率及び大きい水接触角を有する被膜

技術分野

- [0001] 本発明は、アルコキシ基含有珪素化合物のポリマー溶液から基材上に形成される被膜の改良に関する。特に本発明は、特定組成を有するアルコキシ基含有珪素化合物を水の不存在下に共縮合させてなるポリシロキサンの溶液からなる塗膜を、基材表面上で熱硬化させることにより当該基材表面に密着して形成され、かつ、低屈折率及び大きい水接触角を有する被膜に関する。

背景技術

- [0002] 従来、基材の屈折率よりも低い屈折率を示す被膜を当該基材の表面に形成させると、当該被膜の表面から反射する光の反射率が低下することが知られている。そしてこのような低下した光反射率を示す被膜は、光反射防止膜として利用され、種々の基材表面に適用されている。
- [0003] Mg源としてのマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム化合物などと、F源としてのフッ化物塩とを反応させることにより生成させた MgF_2 微粒子のアルコール分散液、又はこれに膜強度向上のためにテトラアルコキシシランなどを加えた液を塗布液とし、これをブラウン管等ガラス基材上に塗布し、そして100～500℃で熱処理することにより、当該基材上に低屈折率を示す反射防止膜を形成させる方法が開示されている(特許文献1参照。)。
- [0004] テトラアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシランなどの加水分解縮重合物であって、平均分子量の異なる2種以上とアルコール等溶剤とを混合することによりコーティング液となし、当該コーティング液から被膜を形成するに当たって上記混合の際の混合割合、相対湿度のコントロールなどの手段を加えて被膜をつくり、そしてこれを加熱することにより、1.21～1.40の屈折率を示し、50～200nmの径を有するマイクロピット又は凹凸を有する厚さ60～160nmの薄膜をガラス基板上に形成させた低反射ガラスが開示されている(特許文献2参照。)。
- [0005] ガラスと、その表面に形成させた高屈折率を有する下層膜と、更にその表面に形成

させた低屈折率を有する上層膜とからなる低反射率ガラスが開示されている。この公報には、その上層膜の形成方法の詳細として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等ポリフルオロカーボン鎖を有する含フッ素シリコン化合物と、これに対し5〜90重量%の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 等シランカップリング剤とを、アルコール溶媒中、酢酸等触媒の存在下に室温で加水分解させた後、濾過することにより共縮合体の液を調製し、次いでこの液を上記下層膜上に塗布し、120〜250℃で加熱することからなる方法が記載されている(特許文献3参照。)。

[0006] $\text{Si}(\text{OR})_4$ で示される珪素化合物と、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}')_3$ で示される珪素化合物と、 $\text{R}^2\text{CH}_2\text{OH}$ で示されるアルコールと、有機酸とを特定比率に含有する反応混合物を水の不存在下に40〜180℃で加熱することによりポリシロキサンを生成させ、当該溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてその塗膜を80〜450℃で熱硬化させることにより当該基材表面に密着して形成させ、1.28〜1.38の屈折率と90〜115度の水接触角を有する被膜が記載されている(特許文献4参照。)。

[0007] 特許文献1:特開平05-105424号公報

特許文献2:特開平06-157076号公報

特許文献3:特開昭61-010043号公報

特許文献4:特開平09-208898号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

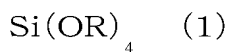
[0008] 上記特許文献3に記載の、基材上に多層に被膜を形成させる方法では、塗布工程と焼成工程を繰り返す必要があり効率的でないのみならず、焼成工程の繰り返しによって、被膜にクラックが生じたり、生成被膜も不均一になりやすく、更に基材の変形も起こりやすい。更にこの加水分解の方法で得られる塗布液から形成される上層膜に低い屈折率を付与するには、シランカップリング剤1モルに対して1.1モル以上もの多量の含フッ素シリコン化合物の使用を必要とし、このような場合でも1.33より低い屈折率を有する被膜は得られない。そしてこの加水分解の方法で得られる塗布液を直接に基材の上に塗布し、そしてその塗膜を加熱する方法によって得られた被膜

は、十分な硬度を有しない。

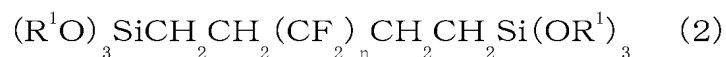
- [0009] 上記特許文献1の方法では、 MgF_2 微粒子間の結合力が弱いため、形成された被膜は機械的強度に乏しく、そして基材との密着力も十分でないのみならず、 MgF_2 からなるこの被膜は本質的に1.38より小さい屈折率を示さず、基材の種類によっては十分な光反射防止性を発現しない。上記特許文献2に記載の方法では、異なる分子量を有する縮合物の製造、その配合などにかかなりの煩雑さを伴い、更に被膜形成時に相対湿度、被膜表面凹凸のコントロールなどを要し、この方法は実用性に乏しい。
- [0010] 上記特許文献1に記載の被膜、上記特許文献2に記載の被膜のいずれも、その表面は実用中に汚れやすく、これを防止するために、その表面に更に撥水性の高い処理剤、例えば、含フッ素化合物からなる防汚処理剤を塗布することが行われている。
- [0011] 特許文献4に記載の被膜は、アンチグレア処理されたハードコート付きトリアセチルセルロース(TAC)フィルムのように表面に凹凸が形成されたプラスチックフィルムに使用した場合、高硬度で且つ撥水性の高い低反射の被膜を形成するが、クリアーハードコート付きのTACフィルムのような表面が平滑なフィルムに形成した場合には、硬度が不足している。
- [0012] 本発明は、簡便に且つ効率よく、基材上に改良された被膜を形成させる方法を提供しようとするものであり、特に、基材上に、1.28～1.38の屈折率と90～115度の水接触角を示し、かつ当該基材の表面に密着して形成された被膜を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

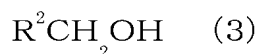
- [0013] 本発明の被膜は、式(1)



(式中、Rは1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示される珪素化合物(A)と、式(2)



(式中、 R^1 は、1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてnは、1～13の整数を表す。)で示される珪素化合物(B)と、式(3)



{式中、 R^2 は、水素原子又は1〜12個の炭素原子を有するアルキル基(該アルキル基は、1〜3個の炭素原子を有するアルキル基、1〜3個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、2〜6個の炭素原子を有するアルコキシアルキル基、2〜6個の炭素原子を有するヒドロキシアルコキシアルキル基、及び3〜6個の炭素原子を有するアルコキシアルコキシアルキル基からなる群から選ばれた異種又は同種の1個以上の置換基で任意に置換されていても良い。)を表す。}で示されるアルコール(C)と、蓚酸(D)とを、珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)0.05〜0.43モルの比率に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対してアルコール(C)0.5〜100モルの比率に、そして珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対して蓚酸(D)0.2〜2モルの比率に含有する反応混合物を形成させ、そしてこの反応混合物を、その中の珪素原子から換算された0.5〜10重量%の SiO_2 濃度に維持すると共に水の不存在を維持しながら、当該反応混合物中珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全残存量が5モル%以下となるまで、50〜180°Cで加熱することにより、これにより生じたポリシロキサンを生成させ、次いで当該ポリシロキサンの溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてこの塗布により得られた塗膜を80〜450°Cで熱硬化させることにより当該基材表面に密着して形成され、そしてこの被膜は1.28〜1.38の屈折率と90〜115度の水接触角を示す。

[0014] 上記ポリシロキサンの溶液は透明であって、ゲル状のポリシロキサンは含有していない。多量のアルコール(C)と比較的多量の蓚酸(D)とは共存するが、水が存在しない反応混合物中で珪素化合物(A)と珪素化合物(B)とは加熱されるから、このポリシロキサンは、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)の加水分解物の縮合によって生成したものではない。アルコール溶媒中加水分解の方法でアルコキシシランからポリシロキサンを生成させるときは、加水分解の進行につれて液に濁りが生じたり、不均一なポリシロキサンが生成しやすいが、本発明による上記反応混合物ではそのようなことは起こらない。

[0015] 本発明による上記ポリシロキサンは、その化学構造は複雑であって特定しがたいが、おそらく珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)と蓚酸(D)との反応により生成した中

間体にアルコール(C)が作用して重合が進行するために、分岐構造は有していても、溶液を形成する程度の重合度を有し、そして比較的揃った構造を有する珪素化合物(A)と珪素化合物(B)の共縮合体ポリシロキサンが生成するものと考えられる。

- [0016] 基材上に塗布された上記ポリシロキサンの溶液を含有する塗膜の加熱により、当該塗膜から揮発成分の除去と当該塗膜中でポリシロキサンの硬化反応が進行することによって、当該基材表面に密着し、そして低屈折率と撥水性を有する不溶性の被膜が生成する。珪素化合物(A)の量に対する珪素化合物(B)の量のモル比が大きい程、この被膜の屈折率は低くなり、そして水との接触角は大きくなる。けれども、本発明の被膜は、前記特許文献3に記載の上層膜とは相違して、珪素化合物(B)の含有率の低い塗布液から形成されるにも係わらず、上記上層膜の示す屈折率より低い屈折率を有する。

発明の効果

- [0017] 本発明の被膜の形成に用いられるポリシロキサンの溶液は、常温で約6ヶ月の保存に耐える安定性を有するから、工業製品としても提供することができる。そして本発明の被膜は、この工業製品の溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布する工程と、その塗膜を熱硬化させる工程とにより容易に得ることができる。
- [0018] 本発明の被膜の屈折率より高い屈折率を有する基材、例えば、通常のガラスの表面に、本発明の被膜を形成させることにより、この基材を容易に光反射防止性の基材に変換させることができる。本発明の被膜の厚さは、塗膜の厚さによっても調節することができるが、塗布液の SiO_2 濃度を調節することによって容易に調節することができる。本発明の被膜は、基材表面に単一の被膜として使用しても有効であるが、高屈折率を有する下層被膜の上に上層被膜として使用することもできる。
- [0019] 屈折率 a を有する被膜の厚さ d (nm)と、この被膜による反射率の低下を望む光の波長 λ (nm)との間には、 $d = (2b-1) \lambda / 4a$ (式中、 b は1以上の整数を表す。)の関係式が成立することが知られている。従って、この式を利用して被膜の厚さを定めることにより、容易に所望の光の反射を防止することができる。例えば、1.32の屈折率を有する被膜によって、可視光の中心波長550nmを有する光のガラス表面からの反射防止は、上式の λ と a にこれらの数値と b に1を代入することによって得られる $104n$

mの被膜厚さ、或いはbに2を代入することによって得られる312nmの被膜厚さを採用することによって容易に達成することができる。光の反射防止が望まれるガラス製のブラウン管、コンピューターのディスプレイ、ガラス表面を有する鏡、ガラス製ショウケース、その他種々の製品表面に、本発明の被膜を適用することができる。本発明の被膜は高硬度で耐擦傷性に優れ、実用上十分な防汚性を有しており、100℃程度の低温焼成で被膜の形成が可能なことから、液晶テレビやディスプレイモニター用の反射防止フィルムに特に有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 前記式(1)に含まれるアルキル基Rの例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられる。好ましい珪素化合物(A)の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられる。これらの中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどが特に好ましい。
- [0021] 前記式(2)に含まれるアルキル基 R^1 の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられる。好ましい珪素化合物(B)の例としては、1, 1-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロメタン、1, 1-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロメタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロエタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロエタン、1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロプロパン、1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロプロパン、1, 4-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロブタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロブタン、1, 5-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロペンタン、1, 5-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロペンタン、1, 6-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサン、1, 6-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサン、1, 7-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロヘプタン、1, 7-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロヘプタン、1, 8-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロオクタン、1, 8-ビス(トリエトキシシリルエチル)パーフルオロオクタンなどが挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。
- [0022] 前記式(3)に含まれる非置換のアルキル基 R^2 の例としては、メチル、エチル、プロピ

ル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルなどが挙げられる。そして置換基を有するアルキル基 R^2 の例としては、ヒドロキシメチル、メトキシメチル、エトキシメチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシエトキシメチル、エトキシエトキシメチルなどが挙げられる。好ましいアルコール(C)の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にメタノール、エタノールが好ましい。

[0023] 珪素化合物(A) 1モルに対して珪素化合物(B)を0.43モル以上使用した反応混合物からは、均一性を有するポリシロキサン²の溶液が得られない。そして珪素化合物(A) 1モルに対して珪素化合物(B)を0.05モル以下使用した反応混合物からは、1.38以下の屈折率を有する被膜が形成されず、そしてその被膜は、水の接触角90度以上を示す撥水性を示さない。珪素化合物(A) 1モルに対して珪素化合物(B)を0.05〜0.25モル使用するのが特に好ましい。

[0024] 珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、0.5モルより少ない量のアルコールを使用すると、ポリシロキサン²を生成させるのに長時間を要し、そして得られたポリシロキサン含有液からは、硬度の高い被膜が生成しない。反対に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、100モルより多い量のアルコールを使用すると、得られたポリシロキサン含有液の SiO_2 濃度が不足し、塗布前に濃縮を必要とし効率的でない。珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モルに対してアルコールを1〜50モル使用するのが特に好ましい。

[0025] 珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、0.2モルより少ない量の蓚酸(D)を使用すると、得られたポリシロキサン含有液からは、硬度の高い被膜が生成しない。反対に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、2モルより多い量の蓚酸(D)を使用すると、得られたポリシロキサン含有液中は、相対的に多量の蓚酸(D)を含有し、かかる液からは目的

とする性能の被膜が得られない。珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モルに対して、蓚酸(D)を0.25〜1モル使用するのが特に好ましい。

[0026] 反応混合物の形成には、上記珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)、蓚酸(D)などの他に、所望に応じて、例えば、珪素化合物(A)1モルに対して0.02〜0.2モル程度の変成剤(E)としてのアルキルアルコキシシランを併用しても良い。好ましい変成剤(E)の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、及びジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン、及びトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランなどのトリアルコキシシランが挙げられる。これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。

[0027] これらの変成剤(E)は、基材上の塗膜を硬化させるための温度を低下させることができ、そして被膜の基材に対する密着性を向上させる。上記珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び蓚酸(D)を含有する反応混合物は、これらを混合することにより、或いはこれらに更に上記変成剤(E)を加えることにより形成させることができる。この反応混合物には水は加えられない。そしてこの反応混合物は、好ましくは溶液状の反応混合物として加熱するのが好ましく、例えば、あらかじめアルコール(C)に蓚酸(D)を加えて蓚酸のアルコール溶液を形成させた後、当該溶液と珪素

化合物(A)、珪素化合物(B)、上記変成剤(E)などを混合することにより得られる溶液状の反応混合物として加熱するのが好ましい。通常、珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び蓚酸(D)の上記比率の反応混合物は、これに含まれる珪素原子を SiO_2 に換算すると0.5〜10重量%の SiO_2 濃度を有する。上記変成剤(E)を含有する反応混合物の場合にも、これに含まれる珪素原子を SiO_2 に換算して0.5〜10重量%の SiO_2 濃度を有するように上記変成剤(E)は含有される。そしてこれら反応混合物の加熱の間、これら反応混合物は上記 SiO_2 濃度と水の不存在が維持される。この加熱は、通常の反応器中液温50〜180℃で行うことができ、好ましくは、反応器から液の蒸発、揮散などが起こらないように、例えば、密閉式容器中で又は還流下に行われる。

[0028] 反応混合物の形成には、上記珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)、蓚酸(D)などの他に、所望に応じて、例えば、珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)とフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)との合計量が0.05〜0.43モル程度になるように、フルオロアルキル基含有アルキルアルコキシシラン(F)を珪素化合物(B)と併用しても良い。好ましいフルオロアルキル基含有アルキルアルコキシシラン(F)の例としては、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシランなどが挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせる用いることができる。

[0029] これらのフルオロアルキル基含有アルキルアルコキシシラン(F)は、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)からなる過剰な共重合反応を抑制させることができ、長期保存可能なポリシロキサン溶液を生成させる。上記珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び蓚酸(D)を含有する反応混合物は、これらを混合することにより、或いはこれらに更に上記フルオロアルキル基含有アルキルアルコキシシラン(F)を加えることにより形成させることができる。この反応混合物には水は加えられない。そしてこの反応混合物は、好ましくは溶液状の反応混合物として加熱するのが好ましく、例えば、あらかじめアルコール(C)に蓚酸(D)を加えて蓚酸のアルコール溶液を形成さ

せた後、当該溶液と珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、上記フルオロアルキル基含有アルキルアルコキシシラン(F)などを混合することにより得られる溶液状の反応混合物として加熱するのが好ましい。通常、珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び有機酸(D)の上記比率の反応混合物は、これに含まれる珪素原子を SiO_2 に換算すると0.5〜10重量%の SiO_2 濃度を有する。上記フルオロアルキル基含有アルキルアルコキシシラン(F)を含有する反応混合物の場合にも、これに含まれる珪素原子を SiO_2 に換算して0.5〜10重量%の SiO_2 濃度を有するように上記フルオロアルキル基含有アルキルアルコキシシラン(F)は含有される。そしてこれら反応混合物の加熱の間、これら反応混合物は上記 SiO_2 濃度と水の不存在が維持される。この加熱は、通常、反応器中液温50〜180℃で行うことができ、好ましくは、反応器から液の蒸発、揮散などが起こらないように、例えば、密閉式容器中で又は還流下に行われる。

[0030] ポリシロキサンを生成させるための加熱を50℃より低い温度で行うと、濁りを有したり、不溶解物を含有する液が生成しやすいので、この加熱は50℃より高い温度で行われ、高温ほど短時間に終了させることができる。けれども、180℃より高い温度での加熱は、付加的利益をもたらさず非効率的である。加熱時間には特に制限はなく、例えば50℃では8時間程度、78℃の還流下では3時間程度で十分であり、通常、珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全仕込量に対してこれら珪素化合物の残存量が5モル%以下となった時点で加熱は停止される。用いられた珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全量に対してこれら珪素化合物が5モル%よりも多く残存するポリシロキサン含有液は、これを基材表面に塗布し、次いでその塗膜を80〜450℃で熱硬化させたとき、得られた被膜にピンホールが生じたり、或いは十分な硬度を有する被膜が得られない。

[0031] 上記加熱により得られたポリシロキサンの溶液は、そのまま次の塗布工程に塗布液として使用することができるが、所望に応じ、濃縮又は希釈することにより得られる液を塗布液として、他の溶媒に置換することにより得られる液を塗布液として、或いは所望の添加物(G)と混合することにより得られる塗布液として使用することができる。この添加物(G)の例として、コロイド状無機微粒子のゾルの形態であるシリカゾル、アル

ミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、フッ化マグネシウムゾル、セリアゾルが挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。そして、これらのゾルとしてはオルガノゾルが好ましく、特にアルコール(C)を分散媒とするオルガノゾルが特に好ましい。またゾルの添加量は、塗布液の熱硬化固形分全重量に対してコロイド状無機微粒子重量が70重量%以下であれば、所望の量を任意に選ぶことができる。その他添加物(G)としては、金属塩、金属化合物なども挙げられる。これらは被膜の撥水性を調節するのに好都合である。

[0032] 塗布工程に使用されるこの塗布液としては、その中に上記ポリシロキサン₂の透明溶液に由来する珪素原子をSiO₂に換算して0.5〜10重量%含有する液が好ましく、このSiO₂濃度が0.5重量%より小さいと、一回の塗布で形成される被膜の厚さが薄くなりやすく、そしてこの濃度が10重量%より高いと、この塗布液の貯蔵安定性が不足しやすい。この塗布液のSiO₂濃度としては2〜8重量%が特に好ましい。

[0033] 基材としては、この上に密着性被膜の生成を許容するものであれば特に制限はないが、特に光反射防止被膜を形成させるには、通常ガラス、プラスチックなど被膜の屈折率より高い屈折率を有する基材が望ましい。上記ポリシロキサン₂の溶液又はこれを含む塗布液は、通常の方法、例えば、ディップ法、スピンコート法、刷毛塗法、ロールコート法、フレキソ印刷法などで基材上に塗布することができる。

[0034] 基材上に形成された塗膜は、そのまま熱硬化させても良いが、これに先立ち室温〜80℃、好ましくは50〜80℃で乾燥させた後、80〜450℃、好ましくは、100〜450℃で加熱される。この加熱の時間としては5〜60分程度で十分である。この加熱温度が80℃より低いと、得られた被膜の硬度、耐薬品性などが不足しやすい。一般にガラスのような耐熱性基材に対しては、300℃以上の温度で加熱するのが良いが、450℃より高い温度は、得られた被膜に十分な撥水性を与えない。これら加熱は、通常の方法、例えばホットプレート、オーブン、ベルト炉などを使用することにより行うことができる。

実施例

[0035] 以下に本発明の実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔ガスクロマトグラフィー(GC)〕

実施例1、2、3、4、比較例1では、ガスクロマトグラフィーを用いて、反応後の残存アルコキシシランモノマーの確認をおこなった。

ガスクロマトグラフィー条件:装置 Shimadzu GC-14B、カラム キャピラリーカラム CBP1-W25-100(25mm×0.53mmφ×1μm)、カラム温度 カラム温度は昇温プログラムを用いて制御した。開始温度50℃から15℃/分で昇温して到達温度290℃(3分)とした。

サンプル注入量 1μm、インジェクション温度 240℃、検出器温度 290℃、キャリアガス 窒素(流量30mL/min)、検出方法 FID法。

[0036] 実施例1

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにメタノール72.1gを投入し、攪拌下にこのメタノールに蔭酸12.1gを少量ずつ添加することにより、蔭酸のメタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中にテトラエトキシシラン8.4gと1,6-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサン7.4gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を5時間続けた後冷却することによりポリシロキサン溶液(L₁)を調製した。この溶液(L₁)をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシシランモノマーは検出されなかった。この溶液(L₁)をフッ化カルシウム基板の表面に塗布した後、その塗膜を300℃で30分加熱することにより、このフッ化カルシウム基板の表面に密着した被膜を生成させた。次いでこの被膜について、赤外線分光器を使用して透過光のスペクトルを測定したところ、3200cm⁻¹付近と980cm⁻¹付近にシラノール基による吸収を、2800cm⁻¹付近にメチレン基による吸収を、1100cm⁻¹付近にSi-O-Siによる吸収を、そして1200cm⁻¹付近にC-Fによる吸収をそれぞれ観測した。

[0037] 実施例2

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール71.3gを投入し、攪拌下にこのエタノールに蔭酸12.1gを少量ずつ添加することにより、蔭酸のエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中にテトラエトキシシラン9.8gとトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン3.1gと1,6-ビス(ト

リメトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサン3.7gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を5時間続けた後冷却することによりポリシロキサン溶液(L₂)を調製した。この溶液(L₂)をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシシランモノマーは検出されなかった。

[0038] 実施例3

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール71.1gを投入し、攪拌下にこのエタノールに蔭酸12.1gを少量ずつ添加することにより、蔭酸のエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中に、テトラエトキシシラン8.1gとトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン3.1gと1,6-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサン3.7gとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.3gとγ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.6gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を5時間続けた後冷却することによりポリシロキサンの溶液(L₃)を調製した。この溶液(L₃)をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシシドモノマーは検出されなかった。

[0039] 実施例4

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにメタノール67.5gを投入し、攪拌下にこのメタノールに蔭酸12.1gを少量ずつ添加することにより、蔭酸のメタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中に、テトラエトキシシラン9.1gとトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン3.1gと1,6-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサン3.7gとγ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン0.9gとメタノール3.6gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を5時間続けた後冷却することによりポリシロキサンの溶液(L₄)を調製した。この溶液(L₄)をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシシドモノマーは検出されなかった。

[0040] 実施例5

実施例3で得られた溶液(L₃)25.0gに、粒子径8nmのコロイド状シリカをSiO₂として15.7重量%含有するメタノール分散シリカゾルを19.1gとエタノール55.9gを加えて十分に混合することにより、ポリシロキサンの溶液(L₅)を調製した。

[0041] 比較例1

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール70.6gを投入し、攪拌下にこのエタノールに蔭酸12.0gを少量ずつ添加することにより、蔭酸のエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中に、テトラエトキシシラン9.4gとトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン $[\text{CF}_3\text{C}(\text{F})_5\text{C}(\text{F})_{10}\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 6.2gと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.2gと γ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.6gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を5時間続けた後冷却することによりポリシロキサン₆の溶液(L₆)を調製した。この溶液(L₆)をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシドモノマーは検出されなかった。

[0042] 比較例2

比較例3で得られた溶液(L₆)25.0gに、粒子径8nmのコロイド状シリカをSiO₂として15.7重量%含有するメタノール分散シリカゾルを19.1gとエタノール55.9gを加えて十分に混合することにより、ポリシロキサン₇の溶液(L₇)を調製した。

[0043] 比較例3

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール58.7gとテトラエトキシシラン8.4gと1,6-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサン7.4gの混合物を投入して混合することにより、アルコキシシランのエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液に、エタノール20.0gと水5.4gと触媒として60%硝酸0.1gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流温度で5時間加熱を続けた後冷却することによりアルコキシシランの加水分解物からなる液(L₈)を調製した。

[0044] 実施例6

上記液L₁~L₈を塗布液として、下記の方法で表面処理した日本製紙(株)製ハードコート付きTACフィルム(80 μ m、反射率4.5%)にバーコーターを用いて塗膜を形成させた後、室温で30秒間乾燥させた。さらにクリーンオーブン中、表1に示す温度で加熱することにより、基材表面上に被膜を形成させた。次いで得られた被膜について、下記方法により屈折率、反射率及び水接触角の測定及び油性ペン拭き取り性、

指紋拭き取り性の試験を行った。上記屈折率の測定では、被膜はシリコン基板上にスピコートにより形成された。

[0045] [TACフィルム表面処理方法]

日本製紙株式会社製ハードコート付きTACフィルムを40℃に加熱した5wt%水酸化カリウム(KOH)水溶液に3分浸漬してアルカリ処理を行った後、水洗し、その後、0.5wt%の硫酸(H_2SO_4)水溶液に室温で30秒間浸漬して中和させ、水洗、乾燥した。

[0046] [屈折率の測定法]

溝尻光学(株)製のエリプソメーターDVA-36Lを使用して、波長633nmの光の屈折率を測定した。

[0047] [反射率の測定法]

(株)島津製作所製の分光光度計UV3100PCを使用して、波長550nmの光の入射角5度での光の反射率を測定した。

[0048] [水接触角の測定法]

協和界面科学(株)製の自動接触角計CA-Z型を使用して、純水3マイクロリットルを滴下したときの接触角を測定した。

[0049] [油性ペン拭き取り性]

ペンテル社製油性ペンを使用し、基材表面に書いたインクを旭化成(株)社製ベンコットM-3を用いて拭き取り、その取り易さを目視で判定した。

基準は以下のとおり。

A: インクが完全に拭き取れる。B: インクは拭き取れるが、あとが残る。C: インクが拭き取れない。

[0050] [指紋拭き取り性]

基材表面に付着した指紋を旭化成(株)社製ベンコットM-3を用いて拭き取り、その取り易さを目視で判定した。

基準は以下のとおり。

A: 指紋が完全に拭き取れる、B: 指紋は拭き取れるがあとが残る、又はあとは取れるが指紋がのびる。C: 指紋が拭き取れない。

[0051] 〔耐擦傷性〕

日本スチールウール社製スチールウール #0000を用いて、 $200\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $500\text{g}/\text{cm}^2$ 荷重で10往復擦った後に、傷の付き方を目視で判定した。

基準は以下のとおり。

A: 傷無し、B: 傷10本以下、C: 傷10～30本、D: 傷30本以上

密着性: 基材上の硬化被膜に1mm間隔で基盤の目状に100点カットし、セロハンテープ(商品名”セロテープ“ニチバン(株)製24mm)を用いて硬化被膜と強く貼り付けた後、セロハンテープを急激に剥がした後に硬化膜の剥離の有無を目視により確認した。

[0052] 〔表1〕

表 1

塗布液	硬化温度 (°C)	屈折率	反射率 (%)	耐擦傷性	
				200 g	500 g
L ₁	100	1.36	1.2	B	C
L ₂	100	1.36	1.2	B	D
L ₃	70	1.38	1.8	B	D
L ₃	100	1.38	1.8	A	C
L ₃	120	1.38	1.8	A	B
L ₄	100	1.37	1.4	A	A
L ₅	100	1.39	1.9	B	D
L ₆	100	1.38	1.7	D	D
L ₇	100	1.39	1.9	C	D
L ₈	100	1.39	1.9	C	D

[0053] 〔表2〕

表 2

塗布液	硬化温度 (°C)	水接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	密着性
L ₁	100	104	A	A	100/100
L ₂	100	104	A	A	100/100
L ₃	70	105	A	A	100/100
L ₃	100	105	A	A	100/100
L ₃	120	105	A	A	100/100
L ₄	100	104	A	A	100/100
L ₅	100	105	A	A	100/100
L ₆	100	104	A	A	100/100
L ₇	100	102	B	A	100/100
L ₈	100	100	B	B	0/100

[0054] 表1に示されたように、実施例の塗布液(L₁〜L₅)から得られた塗膜は、低屈折率及び低反射率であり、且つ優れた耐擦傷性を有する被膜が得られた。しかし、比較例の塗布液(L₆〜L₈)から得られた塗膜は、低屈折率及び低反射率であるものの、耐擦傷性は不十分であると言える。

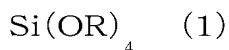
[0055] また、表2に示されたように、実施例の塗布液(L₁〜L₅)から得られた塗膜は、優れた防汚特性を有しており、且つ基材との密着性が高いものであった。しかし、比較例塗布液L₇においては、油性ペンの防汚特性が不十分であり、比較例塗布液L₈では防汚特性と密着性が共に不十分であった。

産業上の利用可能性

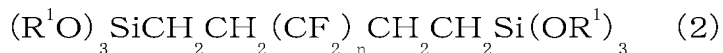
[0056] 本発明の被膜は、光の反射防止が望まれるガラス製のブラウン管、コンピューターのディスプレイ、ガラス表面を有する鏡、ガラス製ショウケース、その他種々の製品表面に、本発明の被膜を適用することができる。また、本発明の被膜は高硬度で耐擦傷性に優れ、実用上十分な防汚性を有しており、100℃程度の低温焼成で被膜の形成が可能なことから、液晶テレビやディスプレイモニター用の反射防止フィルムに特に有用である。

請求の範囲

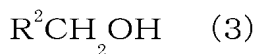
[1] 式(1)



(式中、Rは1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示される珪素化合物(A)と、式(2)



(式中、R¹は、1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてnは、1〜13の整数を表す。)で示される珪素化合物(B)と、式(3)



{式中、R²は、水素原子又は1〜12個の炭素原子を有するアルキル基(該アルキル基は、1〜3個の炭素原子を有するアルキル基、1〜3個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、2〜6個の炭素原子を有するアルコキシアルキル基、2〜6個の炭素原子を有するヒドロキシアルコキシアルキル基、及び3〜6個の炭素原子を有するアルコキシアルコキシアルキル基からなる群から選ばれた異種又は同種の1個以上の置換基で任意に置換されていても良い。)を表す。}で示されるアルコール(C)と、蓆酸(D)とを、珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)0.05〜0.43モルの比率に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対してアルコール(C)0.5〜100モルの比率に、そして珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対して蓆酸(D)0.2〜2モルの比率に含有する反応混合物を形成させ、そしてこの反応混合物を、その中の珪素原子から換算された0.5〜10重量%のSiO₂濃度に維持すると共に水の不存在を維持しながら、当該反応混合物中珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全残存量が5モル%以下となるまで、50〜180℃で加熱することを特徴とする、ポリシロキサンを含有する塗布液の製造方法。

[2] 反応混合物の形成において、更に変成剤(E)として、式(4)



(式中、R³は、水素原子、1〜12個の炭素原子を有するアルキル基(該アルキル基は、アミノ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基及びウレイド基からなる群から選ばれた異

種又は同種の1個以上の置換基で任意に置換されていても良い。)、2-12個の炭素原子を有するアルケニル基、又はフェニル基を表し、 R^4 は、1-5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてmは、1-3の整数を表す。)で示される変成剤(E)を珪素化合物(A)1モルに対して0.02-0.2モルの比率に併用する請求項1に記載の塗布液の製造方法。

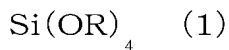
- [3] 反応混合物の形成において、更にフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)として、式(5)



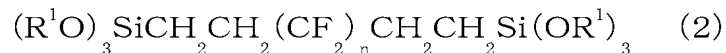
(式中、 R^5 は、1-5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてpは、0-12の整数を表す。)で示されるフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)を珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)とフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)との合計量を0.05-0.43モルの比率に併用する請求項1又は2に記載の塗布液の製造方法。

- [4] 更に、塗布液の添加物(G)として、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、フッ化マグネシウムゾル及びセリアゾルからなる群から選ばれる少なくとも一種のゾルを併用する請求項1、2又は3に記載の塗布液の製造方法。

- [5] 式(1)



(式中、Rは1-5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示される珪素化合物(A)と、式(2)



(式中、 R^1 は、1-5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてnは、1-13の整数を表す。)で示される珪素化合物(B)と、式(3)



{式中、 R^2 は、水素原子又は1-12個の炭素原子を有するアルキル基(該アルキル基は、1-3個の炭素原子を有するアルキル基、1-3個の炭素原子を有するヒドロキシアアルキル基、2-6個の炭素原子を有するアルコキシアアルキル基、2-6個の炭素原子を有するヒドロキシアアルコキシアアルキル基、及び3-6個の炭素原子を有するア

ルコキシアルコキシアルキル基からなる群から選ばれた異種又は同種の1個以上の置換基で任意に置換されていても良い。)を表す。}で示されるアルコール(C)と、羧酸(D)とを、珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)0.05〜0.43モルの比率に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対してアルコール(C)0.5〜100モルの比率に、そして珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対して羧酸(D)0.2〜2モルの比率に含有する反応混合物を形成させ、そしてこの反応混合物を、その中の珪素原子から換算された0.5〜10重量%の SiO_2 濃度に維持すると共に水の不存在を維持しながら、当該反応混合物中珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全残存量が5モル%以下となるまで、50〜180°Cで加熱することにより、これにより生じたポリシロキサンの溶液を生成させ、次いで当該ポリシロキサンの溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてこの塗布により得られた塗膜を80〜450°Cで熱硬化させることを特徴とする、1.28〜1.38の屈折率と90〜115度の水接触角を示す被膜を当該基材表面に密着して形成させる被膜の形成方法。

[6] 反応混合物の形成において、更に変成剤(E)として、式(4)



(式中、 R^3 は、水素原子、1〜12個の炭素原子を有するアルキル基(該アルキル基は、アミノ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基及びウレイド基からなる群から選ばれた異種又は同種の1個以上の置換基で任意に置換されていても良い。)、2〜12個の炭素原子を有するアルケニル基、又はフェニル基を表し、 R^4 は、1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてmは、1〜3の整数を表す。)で示される変成剤(E)を珪素化合物(A)1モルに対して0.02〜0.2モルの比率に併用する請求項5に記載の被膜の形成方法。

[7] 反応混合物の形成において、更にフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)として、式(5)

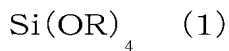


(式中、 R^5 は、1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてpは、0〜12の整数を表す。)で示されるフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)を珪素化合

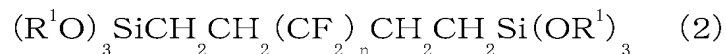
物(A) 1モルに対して珪素化合物(B)とフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)との合計量を0.05〜0.43モルの比率に併用する請求項5又は6に記載の被膜の形成方法。

[8] 更に、塗布液の添加物(G)として、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、フッ化マグネシウムゾル及びセリアゾルからなる群から選ばれる少なくとも一種のゾルを併用する請求項5、6又は7に記載の被膜の形成方法。

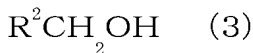
[9] 式(1)



(式中、Rは1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示される珪素化合物(A)と、式(2)



(式中、R¹は、1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてnは、1〜13の整数を表す。)で示される珪素化合物(B)と、式(3)



{式中、R²は、水素原子又は1〜12個の炭素原子を有するアルキル基(該アルキル基は、1〜3個の炭素原子を有するアルキル基、1〜3個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、2〜6個の炭素原子を有するアルコキシアルキル基、2〜6個の炭素原子を有するヒドロキシアルコキシアルキル基、及び3〜6個の炭素原子を有するアルコキシアルコキシアルキル基からなる群から選ばれた異種又は同種の1個以上の置換基で任意に置換されていても良い。)を表す。}で示されるアルコール(C)と、蓚酸(D)とを、珪素化合物(A) 1モルに対して珪素化合物(B) 0.05〜0.43モルの比率に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対してアルコール(C) 0.5〜100モルの比率に、そして珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対して蓚酸(D) 0.2〜2モルの比率に含有する反応混合物を形成させ、そしてこの反応混合物を、その中の珪素原子から換算された0.5〜10重量%のSiO₂濃度に維持すると共に水の不存在を維持しながら、当該反応混合物中珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全残存量が5モル%以下となるまで、50〜180℃で加熱することにより、これにより生じたポリシロキサン溶液を生成

させ、次いで当該ポリシロキサン溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてこの塗布により得られた塗膜を80〜450℃で熱硬化させることにより当該基材表面に密着して形成され、且つ、1.28〜1.38の屈折率と90〜115度の水接触角を示す被膜。

- [10] 反応混合物の形成において、更に変成剤(E)として、式(4)



(式中、 R^3 は、水素原子、1〜12個の炭素原子を有するアルキル基(該アルキル基は、アミノ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基及びウレイド基からなる群から選ばれた異種又は同種の1個以上の置換基で任意に置換されていても良い。)、2〜12個の炭素原子を有するアルケニル基、又はフェニル基を表し、 R^4 は、1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてmは、1〜3の整数を表す。)で示される変成剤(E)を珪素化合物(A)1モルに対して0.02〜0.2モルの比率に併用する請求項9に記載の被膜。

- [11] 反応混合物の形成において、更にフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)として、式(5)



(式中、 R^5 は、1〜5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてpは、0〜12の整数を表す。)で示されるフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)を珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)とフルオロアルキル基含有アルコキシシラン(F)との合計量を0.05〜0.43モルの比率に併用する請求項9又は10に記載の被膜。

- [12] 更に、塗布液の添加物(G)として、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、フッ化マグネシウムゾル及びセリアゾルからなる群から選ばれる少なくとも一種のゾルを併用する請求項9、10又は11に記載の被膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09D183/10, 5/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09D183/00-16, 5/00-46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-10043 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 January, 1986 (17.01.86), Claims; page 3, upper right column, line 8 to page 4, upper right column, line 1; page 4, upper right column, line 17 to lower left column, line 5; page 5, upper right column 'synthesis example 2' to lower right column, line 14 & EP 166363 A2 & US 4 687707 A1	1-12
Y	JP 9-208898 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims; Par. Nos. [0020], [0025] & EP 776925 A2 & US 5800926 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 March, 2005 (09.03.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-115087 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims; Par. No. [0053] (Family: none)	1-12
Y	JP 2001-194505 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Claims; Par. Nos. [0023], [0040] to [0041] & US 6572973 B1 & TW 553830 B	1-12
A	JP 2002-341575 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0155] to [0163] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C 09 D 183/10, 5/16		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C 09 D 183/00-16, 5/00-46		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 61-10043 A (旭硝子株式会社) 1986. 0 1. 17, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第8行-第4頁右上欄第 1行、第4頁右上欄第17行-同左下欄第5行、第5頁右上欄「合 成例2」-同右下欄14行 & E P 166363 A2 & U S 4687707 A1	1-12
Y	J P 9-208898 A (日産化学工業株式会社) 199 7. 08. 12, 特許請求の範囲, [0020, 0025] & E P 776 925 A2 & U S 5800926 A	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 03. 2005	国際調査報告の発送日 05. 4. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 寺坂 真貴子	4 V 9457
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-115087 A (日産化学工業株式会社) 2001.04.24, 特許請求の範囲, [0053] (ファミリー無し)	1-12
Y	JP 2001-194505 A (株式会社巴川製紙所) 2001.07.19, 特許請求の範囲, [0023, 0040-0041] & US 6572973 B1 & TW 553830 B	1-12
A	JP 2002-341575 A (富士ゼロックス株式会社) 2002.11.27, 特許請求の範囲, [0155-0163] (ファミリー無し)	1-12